

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329739

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 10-127495

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1998

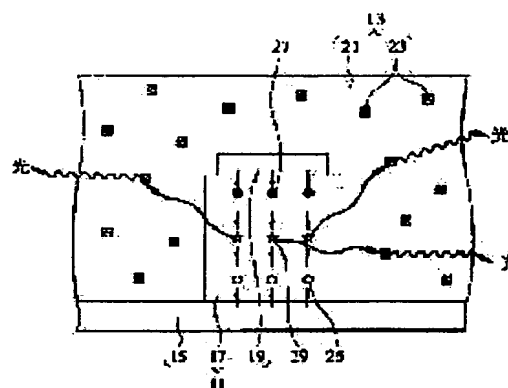
(72)Inventor : MIYAMOTO HIROO
IKEDA HITOSHI
KAMIKAWA SHINKO

(54) ORGANIC EL ELEMENT AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element capable of circumventing saturation phenomenon of emission and serving high-intensity, highly-efficient emission.

SOLUTION: This organic electroluminescence element comprises: a charge-injection and recombination area 11 whereto carriers (hole 25 and electron 27) are injected, where an exciton 29 is generated through recombination of injected charge; and a diffusion emission area 13 containing emission center 23 wherein emission is generated through a mechanism that the exciton 29 moves by diffusion to the emission center 23 and transfers its energy to the emission center 23 and the diffusion emission area 13 is provided in contact with the charge-injection and recombination area 11.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.05.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329739

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/22
33/10
33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22
33/10
33/14

Z

A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-127495

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月11日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 宮本 裕生

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 池田 等

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 上川 真弘

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

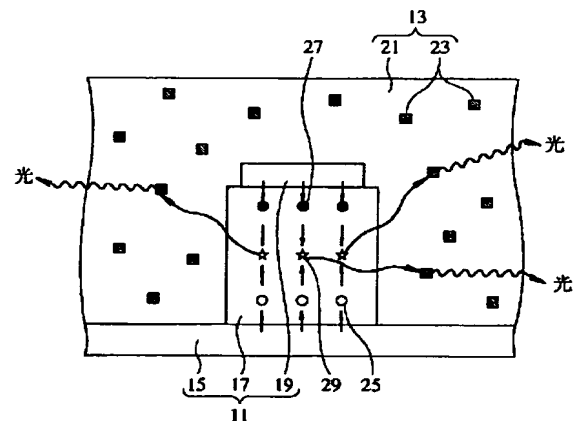
(74) 代理人 弁理士 大垣 孝

(54) 【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光の飽和現象を回避することができ、高輝度で、かつ高効率の発光が得られる。

【解決手段】 電荷（正孔25および電子27）が注入され、かつ注入される電荷の再結合により励起子29を発生させる電荷注入再結合領域11と、発光センタ23を含み、励起子が発光センタまで拡散移動して発光センタへエネルギーを移動させることにより発光を生じさせる拡散発光領域13とを具備して、拡散発光領域は電荷注入再結合領域に接して設けられている。



11：電荷注入再結合領域 13：拡散発光領域（共蒸着膜）
15：陽極 17：有機層
19：陰極 21：ホスト材料
23：発光センタ（希土類錯体） 25：正孔
27：電子 29：励起子（三重項励起子）

この発明の有機EL素子の構成イメージ図

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電荷が注入され、かつ注入される電荷の再結合により励起子を発生させる電荷注入再結合領域と、
発光センタを含み、前記励起子が前記発光センタまで拡散移動して、該発光センタへエネルギーを移動させることにより発光を生じさせる拡散発光領域とを具えていて、
前記拡散発光領域は前記電荷注入再結合領域に接して設けられていることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機 E L 素子において、
前記電荷注入再結合領域は、陽極、有機層および陰極を具えていて、
前記拡散発光領域は、ホスト材料および前記発光センタとしての希土類錯体を含んで構成してあることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の有機 E L 素子において、
前記有機層を構成する材料分子は、前記ホスト材料の三重項エネルギー準位以上の高さの三重項準位を有していて、かつ前記ホスト材料は、前記希土類錯体の三重項エネルギー準位以上の高さの三重項準位を有していることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の有機 E L 素子において、
前記電荷注入再結合領域は、三重項励起子が拡散する範囲よりも狭い領域であることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の有機 E L 素子において、
前記拡散発光領域は、三重項励起子が拡散する範囲よりも広い領域であることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子において、陽極上に有機層および陰極をこの順に具え、
前記陰極上および前記陽極上面の全面を覆うように前記拡散発光領域が設けられていることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の有機 E L 素子において、
少なくとも、前記陰極には孔部が形成されていて、該孔部を介して前記有機層と前記拡散発光領域とが接していることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 8】 陽極、有機層および陰極を含む電荷注入再結合領域と、該電荷注入再結合領域に接している拡散発光領域とを具えた有機 E L 素子を製造するにあたり、
前記陽極、有機層および陰極をこの順に積層する工程と、
その後、少なくとも前記陰極を部分的に除去して、残存

する陰極部分と、当該陰極部分の下に位置する、有機層部分および陽極部分とで以て、前記電荷注入再結合領域を形成する工程と、

前記除去によって露出する部分および前記電荷注入再結合領域上に前記拡散発光領域を形成する工程とを含むことを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の有機 E L 素子の製造方法において、
前記除去は、物理的方法を用いて行われることを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、単に有機 E L という。）素子に関するものであり、特に有機 E L 素子の有機発光層の材料に関する。

【0002】

【従来の技術】有機材料に電界を印加することにより得られる有機エレクトロルミネッセンスを利用した発光素子（有機 E L 素子）は、文献 1（文献 1：「Organic electroluminescent diodes」C.W.Tang and S.A.VanSlyke, Appl. Phys. Lett. vol. 51 No. 12 pp. 913-915 (1987)）において、Tang らが、低電圧で高輝度の発光が得られる発光素子を実現させて以来、研究開発が活発に行われている。

【0003】文献 1 の有機 E L 素子は、陽極、有機正孔輸送層、有機電子輸送性発光層および陰極を具えた 2 層型のもので、陽極から注入された正孔と、陰極から注入された電子とが再結合して、この再結合によって発生するエネルギーによって有機電子輸送性発光層中の有機化合物が励起され、その化合物固有の発光が放出される。文献 1 では、10V 程度の直流電圧で、輝度 1000 cd/m² を越える面発光が得られている。

【0004】また、このような構造の有機 E L 素子を構成する材料である、発光材料や電荷輸送材料に関する研究が進められ、その結果、青色発光、緑色発光およびオレンジ発光等の有機 E L 素子において、100 cd/m² の初期輝度で連続駆動させた場合に、輝度半減寿命が数万時間となるような耐久性に優れた実用レベルの素子が開発されている。

【0005】また、赤色発光の有機 E L 素子においては、例えば、文献 2 に記載されているように、発光材料として希土類ユーロビウム（Eu）錯体が用いられた素子が提案されている（文献 2：城戸他：Appl. Phys. Lett., vol. 65, No. 17, pp. 2124-2126 (1994)）。

【0006】Eu 錯体が発光材料として用いられている有機 E L 素子からは、Eu イオンに起因する中心波長が 615 nm である赤色発光が得られる。この発光のスペクトルの半値全幅は 5 nm 程度であり、非常に狭い。一方、同じ赤色発光の有機 E L 素子であって、一般的によ

く知られている色素系の発光材料が用いられた素子における発光スペクトルの半値全幅は50～100nmと広がっている。スペクトルの半値全幅が狭いということは、色純度がよく、しかもレンズ系を通した場合、色収差が少なくなることを示している。このため、このような有機EL素子を、フラットパネルディスプレイ、光ブリントヘッドおよび光通信用モジュールへ、発光素子として適用させることが期待されている。

【0007】また、上記文献2に記載されている有機EL素子においては、キャリアの再結合によって生成され、従来発光には寄与しなかった三重項励起子のエネルギーを発光に利用することができる。従って、このように希土類錯体を発光材料として用いれば、従来の素子よりも大幅に発光効率を向上させることができると考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような有機EL素子の発光輝度を増大させるために素子への注入電荷密度を大きくしたところ、発光効率が低下するという問題が生じる。

【0009】ここで、希土類錯体が用いられた有機EL素子は発光寿命が数百 μ s～数msである。この値は、通常用いられている色素系の発光材料の発光寿命が数ns～数 μ sであることを考慮すると、長い発光寿命であると言える。これは、希土類錯体の発光が、希土類イオンの多重項電子状態間の電子遷移に基づいて起こることに起因する。

【0010】また、素子へ注入される電荷のうちの一定の割合の電荷が再結合して発光に至っているため、注入電荷密度と発光輝度とは比例している。従って、注入電荷密度を増大させると、発光性の励起分子1分子が関与して生じる発光から、その分子が関与する次の発光に至るまでの時間（発光時間間隔とする。）は短くなる。例えば、有機EL素子の発光層の厚さを30nmとし、発光層への希土類錯体のドーパ量を10%とし、電荷の再結合で発光性励起子が生じる割合を25%とし、この発光性励起子がすべて発光に寄与する場合、注入電荷密度が10mA/cm²のときは、1分子当たりの発光時間間隔はおおよそ20msと計算される。また、注入電荷密度を1A/cm²とするときの発光時間間隔はおおよそ0.2msと計算される。よって、上述したように希土類錯体が用いられた有機EL素子の発光寿命は数百 μ s～数msであるため、後者の注入電荷密度の場合には電荷の再結合によって生じる発光性励起子のエネルギーが発光センタである希土類イオンを励起しようとするとき、未だ発光状態にあって、励起できる基底状態に戻っていない希土類イオンが生じる。このため、注入電荷密度を増大させ、発光寿命よりも発光時間間隔が短くなってしまう場合には発光輝度が飽和してしまう。

【0011】また、従来、電荷の再結合、励起子の発生

および発光が行われる発光層において、この発光層の厚さは数nm～数十nmであるため収納できる発光センタの数が限られ、また、発光層内で発生する励起子の拡散領域を十分とることができない。このため、ひとつの発光センタあたりにエネルギーを移動させる励起子の数が多くなってしまふ。

【0012】従って、発光に関与することができない発光性励起子の数が増え、その結果、発光効率を低下させてしまふ。このような現象を、ここでは発光の飽和現象と称する。

【0013】よって、発光の飽和現象を回避することができ、高輝度で、かつ高効率の発光が得られる有機EL素子およびその製造方法の出現が望まれていた。

【0014】

【課題を解決するための手段】このため、この発明に係る発明者等は鋭意研究の結果、希土類錯体の発光に関与する三重項励起子の拡散移動距離が長いという性質に着目し、この性質を利用して高輝度で、かつ高効率の発光が得られるような有機EL素子の構造を見出してこの発明に至った。

【0015】この発明の有機EL素子によれば、電荷が注入され、かつ注入される電荷の再結合により励起子を発生させる電荷注入再結合領域と、発光センタを含み、励起子が発光センタまで拡散移動して、この発光センタへエネルギーを移動させることにより発光を生じさせる拡散発光領域とを具備して、この拡散発光領域は電荷注入再結合領域に接していることを特徴とする。

【0016】これにより、励起子を発生させる領域と発光を生じさせる領域とを分離することができる。このため、発光を生じさせる領域内に発光センタを適当な密度で、かつ所望の数だけ存在させることができる。また、三重項励起子の拡散移動距離を十分にとることができる。これにより、注入電荷密度を増大させても、ひとつの発光センタ当たりの励起子の数はそれほど変わらない。このため、注入電荷密度を増大させても、ひとつの発光センタ当たりの発光時間間隔が発光寿命よりも短くなるおそれはない。よって、発光の飽和現象を回避することができ、発光効率の向上と注入電荷密度の増大に応じた高輝度発光を図ることができる。

【0017】また、好ましくは、電荷注入再結合領域は、陽極、有機層および陰極を具備して、拡散発光領域は、ホスト材料および発光センタとしての希土類錯体を含んで構成してあるのがよい。

【0018】この電荷注入再結合領域は、従来の有機EL素子と同様の構造を有している。すなわち、この領域には陽極、有機層および陰極が具備してある。この陽極から正孔を、そして陰極から電子を、それぞれ有機層中に注入して、有機層でこれら正孔および電子を再結合させて励起子を発生させる。有機層には少なくとも電荷を再結合させて励起子を発生させる層（ここでは、再結合層

と称する。)を含んでいるのがよい。この再結合層は従来の有機EL素子の発光層に相当する層であり、ここでは、特に三重項励起子を発生させる層である。また、この有機層は再結合層と正孔輸送層とを含んで構成されていてもよい。このとき、正孔輸送層は陽極と再結合層との間に設ける。これにより、再結合層への正孔の注入効率を向上させることができる。また、有機層は再結合層と電子輸送層とを含んで構成されていてもよい。このとき、電子輸送層は陰極と再結合層との間に設ける。これにより、再結合層への電子の注入効率を向上させることができる。また、有機層は、陽極側から正孔輸送層、再結合層および電子輸送層がこの順に含まれるように構成されていてもよい。これにより、再結合層への電荷の注入効率を向上させることができる。また、さらに、再結合層への電荷の注入効率を向上させるために、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を介在させてもよいし、同様の目的で陰極と電子輸送層との間に電子注入層を介在させてもよい。

【0019】また、拡散発光領域は、有機層で発生する三重項励起子が拡散により移動してきて、この三重項励起子に起因する発光を生じさせる領域である。このため、この領域にはホスト材料および希土類錯体が含まれているのがよい。拡散発光領域内を拡散移動する三重項励起子は、希土類錯体と衝突する。その際、三重項励起子のエネルギーは希土類錯体へ移され、最終的には希土類イオンから光が放出される。そして、この光がこの発明の有機EL素子からの発光となる。

【0020】また、好ましくは、有機層を構成する材料分子は、ホスト材料の三重項エネルギー準位以上の高さの三重項準位を有していて、かつホスト材料は、希土類錯体の三重項エネルギー準位以上の高さの三重項準位を有しているのがよい。

【0021】これにより、有機層中で発生した三重項励起子のエネルギーを、ホスト材料の三重項エネルギー準位を介して発光センタである希土類錯体の三重項準位へと効率よく移動させることができる。

【0022】また、好ましくは、電荷注入再結合領域は、三重項励起子が拡散する範囲よりも狭い領域であるのがよい。

【0023】これにより、発生する三重項励起子は、拡散発光領域まで拡散する前に電荷注入再結合領域内で基底状態に戻ってしまうおそれはなく、電荷注入再結合領域から、この領域と接して設けられている拡散発光領域へと拡散移動することができる。三重項励起子の拡散移動距離を考慮すると、電荷注入再結合領域のどの位置から、拡散発光領域へ1μm以下の距離で三重項励起子が到達できるような構造であるのが好ましい。

【0024】また、好ましくは、拡散発光領域は、三重項励起子が拡散する範囲よりも広い領域であるのがよい。

【0025】これにより、拡散発光領域内に発光センタを、適当な密度でかつ所望の数だけ具えることができる。また、三重項励起子の拡散領域を十分に確保することができる。よって、ひとつの発光センタ当たりの発光時間間隔が、発光寿命よりも短くなるおそれはなく、発光の飽和現象を回避することができる。なお、三重項励起子の10μm程度という拡散移動距離を考慮すると、この拡散発光領域は、電荷注入再結合領域と接している部分から数μm以上離れた領域にわたって設けられているのがよい。

【0026】また、この発明の有機EL素子において、好ましくは、陽極上に有機層および陰極をこの順に具え、陰極上および陽極上面の全面を覆うように拡散発光領域が設けられているのがよい。

【0027】このような構造の有機EL素子によれば、まず、陽極と陰極との間に直流電圧を印加すると、陰極および陽極で挟まれた有機層で励起子が発生し、有機層と接している拡散発光領域へ励起子が拡散していく。この励起子のうち三重項励起子は、拡散発光領域内を拡散移動して発光センタへ到達し、エネルギーを移動させる。そして発光センタから発光が生じる。よって、有機層を励起子を発生させる層とし、拡散移動距離の長い三重項励起子の特性を利用して、発光は、従来の発光層よりも広い領域として形成できる拡散発光領域に三重項励起子を移動させることによって行うことができる。したがって、このような構造の有機EL素子への注入電荷密度を増大させると、発光効率が良く、高輝度の発光が得られる。

【0028】また、好ましくは、陰極には孔部が形成されていて、この孔部を介して有機層と拡散発光領域とが接しているのがよい。

【0029】電荷注入再結合領域は、三重項励起子が拡散移動する範囲よりも狭い領域にする必要がある。ここで、電荷注入再結合領域は、陽極、有機層および陰極で構成されている。このため、少なくとも陰極に孔部が形成されていれば、孔部の周囲の電荷注入再結合領域で発生する三重項励起子を、孔部を介して拡散発光領域へと拡散移動させることができる。陰極に複数の孔部が形成されていれば、実質的に電荷注入再結合領域を拡散移動範囲よりも狭い領域とすることができる。すなわち、電荷注入再結合領域のどの位置からでも拡散発光領域へ短い距離で三重項励起子を到達させることができる。また、孔部が形成されていても、残存する陰極は切断されているのではなく、電氣的に接続されているため、電荷注入再結合領域への電荷注入は容易である。

【0030】また、陽極、有機層および陰極を含む電荷注入再結合領域と、この電荷注入再結合領域に接している拡散発光領域とを具えた有機EL素子を製造するにあたり、陽極、有機層および陰極をこの順に積層した後、少なくとも陰極を部分的に除去して、残存する陰極部分

と、この陰極部分の下に位置する有機層部分および陽極部分とで以て電荷注入再結合領域を形成する工程と、前記除去によって露出する部分および電荷注入再結合領域上に拡散発光層を形成する工程とを含んでいるのがよい。

【0031】また、少なくとも陰極に対して部分的に行われる除去は、物理的方法を用いて行われるのが好ましい。

【0032】物理的な方法として、例えばスパッタ法を用いて行われるのがよい。陽極上に有機層および陰極を形成した後、例えば真空蒸着法を用いて陰極上にSiO₂膜を0.1nmの厚さに形成する。これにより、多数の孔部形状を有する網目のようなSiO₂膜が形成される。そして、このSiO₂膜をスパッタマスクとして用いてスパッタリングを行うことによって、SiO₂膜の孔から露出している陰極の部分は除去される。スパッタリングによって形成される孔部の深さは、浅くても有機層の表面に達する深さ、好ましくは有機層の断面が露出する深さにするのが好ましい。

【0033】物理的な方法として、機械的な方法を用いてもよい。例えば、サンドブラスト法を用いるのがよい。また、例えば、エポキシ樹脂等を含む接着剤に浸した繊維体を陰極表面に付着させ、この繊維体を剥離することによって、陰極若しくは陰極および有機層を部分的に除去してもよい。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、この発明の発光用材料を用いた有機EL素子の実施の形態について、図を参照して説明する。なお、各図は発明を理解できる程度に各構成成分の形状、大きさ、配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、したがってこの発明を図示例に限定するものではない。

【0035】図1は、この発明の実施の形態の説明に供する有機EL素子の概略的な構成イメージを示す図である。

【0036】この発明の有機EL素子は、電荷注入再結合領域11と、この電荷注入再結合領域11に接している拡散発光領域13とを具えている。そして電荷注入再結合領域11は陽極15および陰極19の両方が上下とも接している有機層17の領域である。また、拡散発光領域13はホスト材料21および発光センタ23である希土類錯体を含んで構成してある。

【0037】この有機EL素子の発光する原理につき説明する。

【0038】まず、陽極15と陰極19との間に直流電圧を印加すると、陽極15から正孔25、および陰極19から電子27がそれぞれ有機層17に注入される。有機層17ではこれらの電荷（正孔25および電子27）が再結合して励起子29が発生する。この発明では、発生する励起子29のうち三重項励起子のエネルギーを

光に用いる。三重項励起子29は有機層17からこの有機層17と接している拡散発光領域13へ拡散移動していく。三重項励起子29は拡散発光領域13内の発光センタ23と衝突する。このとき、三重項励起子29は発光センタ23である希土類錯体にエネルギーを移動させる。希土類錯体23中でこのエネルギーは希土類イオンの放出エネルギー準位にまで移動され、希土類イオンから発光が生じる。この発光がこの発明の有機EL素子から得られる発光となる（図1）。

【0039】よって、励起子が発生させる領域（電荷注入再結合領域11）と発光を生じさせる領域（拡散発光領域13）とを分離することができる。これにより、発光を生じさせる領域である拡散発光領域13内に発光センタ23を適当な密度で、かつ所望の数だけ存在させることができる。また、三重項励起子29の移動距離を十分にとることができる。これにより、この素子への注入電荷密度を増大させても、一つの発光センタあたりに衝突する励起子の数はそれほど変わらない。よって、注入電荷密度を増大させても、一つの発光センタあたりの発光時間間隔が発光寿命よりも短くなるおそれはなくなる。したがって発光の飽和現象を回避することができ、発光効率の向上と注入電荷密度の増大に応じた高輝度発光を図ることができる。

【0040】なお、有機層を構成する材料分子は、拡散発光領域のホスト材料の三重項準位以上の高さの三重項準位を有するものとする。そして、ホスト材料は希土類錯体の三重項準位以上の三重項準位を有するものとする。このため、有機層で発生する三重項励起子はエネルギー準位の低い拡散発光領域へ拡散移動していく。さらに三重項励起子は拡散発光領域内のよりエネルギー準位の低い希土類錯体と衝突する。これによりエネルギーを希土類錯体へ効率よく移すことができる。

【0041】また、電荷注入再結合領域は、三重項励起子が拡散する範囲よりも狭い領域とする。そして拡散発光領域は三重項励起子が拡散する範囲よりも広い領域とする。これにより、発生する三重項励起子は、拡散発光領域まで拡散する前に電荷注入再結合領域内で基底状態に戻ってしまうおそれはなく、電荷注入再結合領域から、この領域と接して設けられている拡散発光領域へと拡散移動することができる。また、拡散発光領域内に発光センタを、適当な密度でかつ所望の数だけ具えることができ、三重項励起子の拡散領域を十分に確保することができる。よって、ひとつの発光センタあたりの発光時間間隔が、発光寿命よりも短くなるおそれはなくなり、発光の飽和現象を回避することができる。

【0042】また、有機層は電子と正孔を再結合させる再結合層を含んで構成してあるのがよい。再結合層への電荷の注入効率を向上させるために、有機層は、再結合層と正孔層輸送層とを含んで構成されていてもよいし、再結合層と電子輸送層とを含んで構成されていてもよ

い。また、陽極側から正孔輸送層、再結合層および電子輸送層がこの順に含まれるように構成されていてもよい。また、さらに、再結合層への電荷の注入効率を向上させるために、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を介在させてもよいし、同様の目的で陰極と電子輸送層との間に電子注入層を介在させてもよい。

【0043】また、陽極は通常、基板上に設ける。この基板は、典型的には透明基板で構成する。例えばガラス基板で構成することができる。

【0044】陽極には、EL発光を透過し、かつ仕事関数の大きな（概ね4.0 eV以上）金属や電気伝導材料が用いられる。一般には、酸化インジウムスズ（ITO）が用いられる。

【0045】また、陰極には、例えば、マグネシウム、またはマグネシウムと銀との合金、またはアルミニウムとリチウムとの合金が用いられる。

【0046】再結合層は、従来から発光層の材料として用いられているオキサジアゾール誘導体（PBD）等が用いられる。

【0047】これら、陽極および陰極のそれぞれの層の厚さは設計に応じた好適な値とする。

【0048】また、陽極と再結合層との間に設ける正孔輸送層19は、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下、TPD）や、N, N'-ジフェニル-N, N'-(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下、NPD）等のジアミン誘導体や、トリフェニルアミン系、トリフェニルメタン系、ピラゾリン系、ヒドラゾン系、若しくはアモルファスシリコン系の材料などの有機材料若しくは無機材料で構成される。

【0049】また、陰極と再結合層との間に設ける電子輸送層には、例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリノール）アルミニウム（以下、Alqと称する。）等のキノリノール錯体やボルフィリン系錯体等の金属錯体や、オキサジアゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ペリレン誘導体等を用いることができる。

【0050】

【実施例】次に、実施例により、この発明の有機EL素子について、さらに具体的に説明する。ただし、以下の説明中の薬品等の使用量、処理温度、処理時間等の数値的条件、使用薬品等は、この発明の範囲内の一例に過ぎない。

【0051】＜第1の実施例＞第1の実施例では、図2に示すような構造の有機EL素子を用いて、三重項励起子が電荷注入再結合領域から拡散発光領域へ拡散移動して発光が生じることを確認する。

【0052】図2は、第1の実施例の有機EL素子の構成を示す概略的な図で、断面の切り口で示してある。

【0053】この例では、有機EL素子を次のようにし

て作製する。

【0054】まず、ガラス基板31に、ITOを電子ビーム蒸着法を用いて200 nmの厚さに成膜する。このITO膜のシート抵抗は10 Ω /□（スクエア）であった。次に、周知のホトリソグラフィおよびそれに続くエッチング処理を行って、ITO膜を2 mm幅のストライプ形状に加工して陽極15を形成する。その後、この陽極15を形成したガラス基板31を、アセトンおよび2-プロパノールを用いて洗浄および乾燥させて、有機膜形成用の真空蒸着装置内へ移動させる。

【0055】次に、陽極15上に有機層17を形成する。この例では、有機層17を正孔輸送層33と再結合層35と電子輸送層37とで構成する。

【0056】まず、陽極15上に正孔輸送層33を形成する。

【0057】この例では、正孔輸送層33の材料としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下、TPDと称する。）を用いる。真空蒸着装置内のるつばへ、TPDを入れて、るつばを抵抗線加熱する。この例では蒸着速度が0.3 nm/秒になるようにるつばの温度を制御する。陽極15を含む基板31上に所望の有機層17の形状に対応するコンタクトマスクを設けて、るつばと基板31との間にあるシャッタを開けて基板31上にTPDを蒸着させる。水晶振動子式膜厚計の表示で40 nmの厚さの正孔輸送層33が形成される。

【0058】次に、正孔輸送層33上に再結合層35を形成する。

【0059】この例では、再結合層35の材料として、オキサジアゾール誘導体（以下、PBDと称する。）を用いる。上述の正孔輸送層33と同様にコンタクトマスクを用いて真空蒸着法によって30 nmの厚さの再結合層35を正孔輸送層33上に形成する。

【0060】続いて、再結合層35上に電子輸送層37を形成する。

【0061】この例では、電子輸送層37の材料として、トリス（8-ヒドロキシキノリノール）アルミニウム（Alqと称する。）を用いる。上述の正孔輸送層33および再結合層35と同様に、コンタクトマスクを用いて真空蒸着法によって、0.2 nm/秒の蒸着速度で20 nmの厚さの電子輸送層37を再結合層35上に形成する。

【0062】この後、陽極15および有機層17が形成された基板31を金属膜蒸着用の真空蒸着装置に移して、有機層17上に陰極19を形成する。

【0063】この例では、陰極19の材料としてマグネシウムと銀との合金（Mg:Ag=10:1）を用いる。コンタクトマスクを用いて真空蒸着法によって100 nmの厚さの陰極19を電子輸送層37上に形成す

11

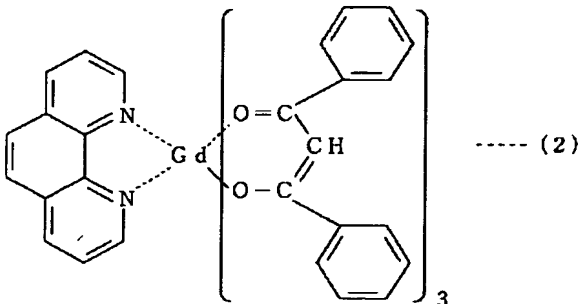
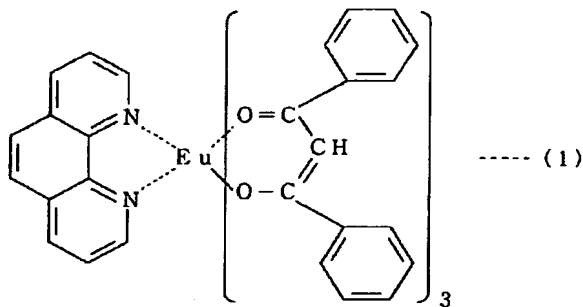
る。この陰極19を上から見たときの平面形状は、電子輸送層37とほとんど同じ形状となるようにする。ただし、電子輸送層37以外の部分と陰極19とが接触しないように、陰極19の平面形状は電子輸送層37よりも大きくなることはないようにする。電子輸送層37の縁37aと、対応する陰極19の縁19aとはできるだけ近づくように形成し、この例では電子輸送層の縁37aと陰極の縁19aとの距離が2μm以下になるようにコンタクトマスクの位置を調整して形成する。

【0064】その後、陽極15、有機層17および陰極19が形成された基板31を有機膜蒸着用の真空蒸着装置に移して、陰極19上を含む基板31の上側全面に拡散発光領域13を形成する。

【0065】この例では、拡散発光領域13はホスト材料と発光センタとなる希土類錯体とで構成されている。ここでは、希土類錯体を下記(1)式に示すユーロピウム(Eu)錯体(以下、Eu(DBM)、Phenと称する。)とし、ホスト材料を下記(2)式で示すガドリニウム(Gd)錯体(以下、Gd(DBM)、Phenと称する。)とする。このGd(DBM)、PhenはEu(DBM)、Phenと同等の三重項準位を有して、非発光性の材料である。

【0066】

【化1】



【0067】Eu(DBM)、PhenとGd(DBM)、Phenとを真空蒸着装置内の別々のるつばに入れて、るつばを抵抗線加熱する。ここでは、Eu(DBM)、PhenとGd(DBM)、Phenとの蒸着速

12

度の比が1:10になるように、それぞれのるつばの温度を制御する。上記蒸着速度の比が1:10(Eu(DBM)、Phen:Gd(DBM)、Phen)で一定になったことを確認して、基板31とるつばとの間にあるシャッタを開けて、基板31の上側に拡散発光領域13の材料を蒸着する。水晶振動子式膜厚計の表示で10μmの厚さのEu(DBM)、PhenとGd(DBM)、Phenとの共蒸着膜である拡散発光領域13が形成される。この拡散発光領域13内においては、Gd(DBM)、PhenにEu(DBM)、Phenが約10%均一に分散している。これにより、第1の実施例の有機EL素子が得られる(図2)。

【0068】この素子に対して、陽極15がプラスおよび陰極19がマイナスとなるように直流電圧を印加したところ、青緑色発光および赤色発光の2色の発光が見られた。青緑色発光は、両電極(陽極15および陰極19)で挟まれている領域、すなわち電荷注入再結合領域11で生じていて、赤色発光は、電荷注入再結合領域11の周囲、すなわち有機層17の縁から拡散発光領域13に広がるように生じている。発光は有機層17の縁から離れるに従って弱い発光となっているが、この縁から数μm離れた領域にわたって生じている。赤色発光が生じている拡散発光領域13は電界のかかっていない領域である。よって、電気的に中性な励起子が有機層17から拡散発光領域13のあらゆる方向へ広がるため電荷注入再結合領域11を取り囲むような発光が得られるのである。

【0069】また、青緑色発光はオキサジアゾールの励起一重項から基底状態への遷移に基づく発光である。そして、赤色発光は、電荷の再結合によって生じる三重項励起子が拡散発光領域13に拡散移動して、Eu(DBM)、Phenと衝突し、そのエネルギーがEu(DBM)、Phenのβ-ジケトンに有する配位子の三重項準位へと伝播されて、Euイオンの特有の赤色発光として得られたということが推測される。

【0070】これにより、三重項励起子が電荷注入再結合領域11から拡散発光領域13へ拡散移動して発光が生じるということが確認された。

【0071】<第2の実施例>電荷注入再結合領域と拡散発光領域とを具えたこの発明の有機EL素子において、より発光効率を向上させるためには、電荷注入再結合領域のどの位置からも拡散発光領域へ1μm以下の距離で三重項励起子が到達できるような構造である必要がある。また、拡散発光領域は、電荷注入再結合領域から数μm以上離れた領域にまでわたるような大きさに形成する必要がある。これは、電荷注入再結合領域で発生する三重項励起子が、10μm程度拡散移動するためである。

【0072】そこで、第2の実施例として、図3および図4を参照して、上述したような構造の電荷注入再結合

領域および拡散発光領域を有する有機EL素子の製造方法の一例につき説明する。

【0073】図3は、この実施例の有機EL素子の概略的な製造工程図であり、断面の切り口で示してある。図4は、この実施例の有機EL素子の陰極を上から見た平面図である。

【0074】ここでは、第1の実施例と相違する点につき説明し、第1の実施例と同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0075】第2の実施例の有機EL素子は以下のよう10にして作成される。

【0076】まず、電荷注入再結合領域11を形成する。電荷注入再結合領域11は陽極15、有機層17および陰極19を具えている。

【0077】ここでは、第1の実施例と同様にして、ガラス基板31上にITOからなる陽極15を形成する。

【0078】次に陽極15上へ有機層17を形成する。この例では、有機層17を正孔輸送層33、再結合層35および電子輸送層37で以て構成する。

【0079】真空蒸着法を用いて、陽極15を含むガラス基板31上の全面にわたり、正孔輸送層33として、TPDを40nmの厚さに形成する。このとき、真空蒸着装置内のるつばにTPDを入れて、るつばを抵抗線加熱する。TPDの蒸着速度が0.3nm/秒となるようにるつばの温度を制御して蒸着させる。続いて、正孔輸送層33上に再結合層35を形成する。再結合層35は、PBDとEu(DBM)、Phenとの共蒸着層とする。ここでは、Eu(DBM)、PhenとPBDとの蒸着速度の比が1:3になるようにして正孔輸送層33上に真空蒸着させて20nmの厚さの再結合層35が30形成される。次に、再結合層35上に電子輸送層37を形成する。この例では、電子輸送層37の材料としてAlqを用いる。真空蒸着法を用いて、0.2nm/秒の蒸着速度で20nmの厚さの電子輸送層37を再結合層35上に形成する。

【0080】この後、陽極15および有機層17が形成された基板31を金属膜蒸着用の真空蒸着装置に移して、有機層17上に陰極19を形成する。

【0081】この例では、陰極19の材料としてマグネシウムを用いる。真空蒸着法によって100nmの厚さ40の陰極19を電子輸送層37上に形成する。

【0082】この陰極19の上面に真空蒸着法でSiO₂膜41を0.1nmの厚さに形成する。この膜厚は水晶振動子式膜厚計で測定しているが、この膜厚計で測定される0.1nmの厚さのSiO₂膜41は多数の孔41aが形成された網目状の膜となっている。そしてこの孔41aからは陰極19が露出している(図3(A))。

【0083】次に、陽極15、有機層17、陰極19およびSiO₂膜41が形成された基板31をマグネトロ50

ンスパッタ装置内に入れて、アルゴンイオンによってスパッタリングを行う。スパッタ条件は、ガス圧を5ミリTorrとし、スパッタパワーを100Wとする。このスパッタリングを行うと、陰極19上に設けられたSiO₂膜41はマスクとして働き、SiO₂膜の孔41aから露出している陰極19がエッチングされていく。エッチングの深さは、陰極19を貫通する孔部43が形成され、この孔部43から有機層17が露出するぐらいの深さであればよい。好ましくは、陰極19の下有機層17まで除去されて再結合層35の断面35aが孔部43から露出する程度の深さにエッチングされるのがよい。この例では、孔部43から陽極15が露出する程度にまで深くしてある(図3(B))。

【0084】ここで、図4を参照する。図4に、スパッタリングを行った後の陰極の状態を示す。除去された部分19xの平面的な幅の平均値はおよそ10μmであり、残存した部分19yの平面的な幅の平均値はおよそ0.5μmであった。

【0085】また、陰極はスパッタリングによって切断されてはならない。残存した部分19yは網目状の構造を有していて、電氣的につながっている(図4)。

【0086】その後、陽極15、有機層17および陰極19が形成された基板31を有機膜蒸着用の真空蒸着装置に移して、陰極19上および孔部43の中を含む基板31の上側全面に拡散発光領域13を形成する。

【0087】この例では、第1の実施例と同様に、拡散発光領域13をEu(DBM)、PhenとGd(DBM)、Phenとの共蒸着膜で構成する。真空蒸着法により、Eu(DBM)、PhenとGd(DBM)、Phenとの蒸着速度の比を1:10にして、この共蒸着膜13を10μmの厚さに形成する(図3(C))。

【0088】これにより第2の実施例の有機EL素子が得られる。この素子全体を上から見た平面の大きさは2mm×2mmとする。

【0089】この素子に対して、陽極15がプラスおよび陰極19yがマイナスとなるように直流電圧を印加したところ、印加電圧が6Vのときに発光が始まり、20Vの電圧を印加したときに最高輝度が得られた。また、発光は素子の全面から波長615nmにピークを有する赤色の発光であった。

【0090】この発明の有機EL素子において、電荷注入再結合領域11は陰極19yと有機層17と陽極15とを具えている。すなわち、陰極19yと陽極15との間に電圧を印加して電界が生じる領域である。第2の実施例の有機EL素子の電荷注入再結合領域11は、網目形状に残存している陰極19yとこの陰極19yの下に位置する有機層17および陽極15となる。残存している陰極の部分19yの幅は上述したように0.5μm程度と非常に狭い。このため、三重項励起子は、電荷注入再結合領域11のどの位置からも、1μm以下の距離を

移動するだけで拡散発光領域13へ到達することができる。

【0091】よって、三重項励起子が電荷注入再結合領域11内で緩和してしまい、基底状態に戻ってしまうおそれはない。従って、拡散発光領域13へ移動する三重項励起子の数が増え、その結果発光センタと衝突する三重項励起子が増えるために発光効率を向上させることができる。

【0092】また、拡散発光領域13は素子の全面にわたって形成されていて、10 μ mと十分な厚さを有している。このため、発光センタである希土類錯体を所望の数だけこの領域13内に含ませることができる。また、十分な大きさを有する領域13であるため、発光センタが高密度に含有されることもなく、拡散移動してくる三重項励起子の拡散領域も十分にとることができる。このため、高輝度発光を図るために素子への注入電荷密度を増大させても、発光センタ1分子あたりの発光時間間隔は従来よりも長くすることができる。よって、この発光時間間隔が発光寿命より短くなることはなくなるため発光効率を向上させることができる。

【0093】また、素子の全面が赤色発光しているのは、電荷注入再結合領域11を構成する成分にEu(DBM)、Phenが含まれているために、このEu錯体も発光センタとなって電荷注入再結合領域11からもEuイオンからの発光が生じたためである。

【0094】また、図4に示されているような陰極49yの構造を形成するには、スパッタ法に限らず、レーザーを膜状の陰極表面に照射して、そのエネルギーで陰極を部分的に除去するレーザーアブレーション法を用いてもよい。

【0095】＜第3の実施例＞第3の実施例として、図5を参照して、第2の実施例で説明したような、電荷注入再結合領域のどの位置からも拡散発光領域へ1 μ m以下の距離で三重項励起子が到達できるような電荷注入再結合領域および、発光センタを所望の数だけ含有でき、かつ三重項励起子の拡散領域を十分確保できる拡散発光領域を有する有機EL素子の製造方法であって、第2の実施例とは異なる方法につき説明する。

【0096】図5は、第3の実施例の有機EL素子の製造方法の説明に供する図であり、断面の切り口を概略的に示してある。

【0097】以下、第2の実施例と相違する点につき説明し、同様の点についてはその詳細な説明を省略する。

【0098】第3の実施例の有機EL素子は以下のようにして作製される。

【0099】まず、第2の実施例と同様にしてガラス基板31上に陽極15を形成した後、真空蒸着法を用いて有機層17を形成する。この例の有機層17は第2の実施例と同様に正孔輸送層33、再結合層35および電子輸送層37を含んでいる。陽極15上に正孔輸送層33

としてTPDを40nmの厚さに形成し、その後正孔輸送層33上にPBDとEu(DBM)、Phenとの共蒸着膜の層を20nmの厚さに形成する。この層を再結合層35とする。続いて、再結合層35上に電子輸送層37としてAlqを20nmの厚さに形成する。次に、第2の実施例と同様にして、真空蒸着法を用いてマグネシウム膜を電子輸送層37上へ100nmの厚さに蒸着させる。

【0100】その後、この実施例では、エポキシ系の樹脂からなる接着樹脂を染み込ませた繊維体51を用意する。この例では、エポキシ系樹脂として、例えば、アラルダイトAR-R30（商品名：昭和高分子社製）を用いる。また、繊維体として、例えばベンコット（商品名：旭化成工業社製）を用いる。

【0101】そして、このアラルダイトAR-R30を染み込ませた繊維体（ベンコット）51を、上記マグネシウム膜の上面に軽く接触させ、数秒後に、繊維体51を引き剥がす（図5）。

【0102】これにより、マグネシウム膜および有機層17が部分的に除去されてマグネシウム膜の表面には孔部53が多数形成される。そして、残存するマグネシウム膜49yが陰極となり、この陰極49yと、陰極49yの下に位置する有機層17および陽極15によって、この実施例の電荷注入再結合領域11が構成される。

【0103】この後、第2の実施例と同様にして、陰極49y上および孔部53の中を含む基板31の上側全面に拡散発光領域13を形成する。真空蒸着法を用いてEu(DBM)、PhenとGd(DBM)、Phenとの共蒸着膜13を10 μ mの厚さに形成する。

【0104】これにより、第3の実施例の有機EL素子が得られる。この素子全体を上から見た平面の大きさは2mm \times 2mmである。

【0105】この素子に対して直流電圧を印加したところ、素子の全面から赤色発光が得られる。

【0106】上述したように、接着樹脂を染み込ませた繊維体51をマグネシウム膜に接触させて引き剥がすことによって、多数の孔部53を有する網目状の陰極49yが形成される。このとき、繊維体51中の繊維がより密にマグネシウム膜と接触していれば、繊維体51を剥離した後に残存するマグネシウム膜の部分49yの幅を狭くすることができる。これにより、三重項励起子は、電荷注入再結合領域11のどの位置からも、短い距離を移動するだけで拡散発光領域13へ到達することができる。

【0107】従って、第2の実施例と同様の効果が得られる。

【0108】また、陽極上に有機層および膜状の陰極を形成した後、この構造体をサンドブラスト装置内に入れて、サンドブラストを行うことによって、多数の孔部を有する網目状の陰極を形成することができる。

【0109】

【発明の効果】上述した説明からも明かなように、この発明の有機EL素子は、電荷注入再結合領域と、この電荷注入再結合領域に接している拡散発光領域とを具えている。

【0110】これにより、電荷注入再結合領域は、電荷が注入されて、電荷の再結合が起こり、三重項励起子が発生する領域となる。また、拡散発光領域は、電荷注入再結合領域から拡散移動してくる三重項励起子が発光センタにエネルギーを移動させて発光が生じる領域となる。このように励起子を発生させる領域と発光を生じさせる領域とを分離することができる。このため、発光を生じさせる領域内に発光センタを適当な密度で、かつ所望の数だけ存在させることができる。また、三重項励起子の拡散移動距離を十分にとることができる。これにより、注入電荷密度を増大させても、ひとつの発光センタ当たりの励起子の数はそれほど変わらない。このため、注入電荷密度を増大させても、ひとつの発光センタあたりの発光時間間隔が発光寿命よりも短くなるおそれはなくなる。よって、発光の飽和現象を回避することができ、発光効率の向上と注入電荷密度の増大に応じた高輝度発光を図ることができる。

【0111】また、陽極、有機層および陰極を含む電荷注入再結合領域と、この電荷注入再結合領域に接している拡散発光領域とを具えた有機EL素子を製造するにあたり、陽極、有機層および陰極をこの順に積層した後、少なくとも陰極を部分的に除去して、残存する陰極部分と、この陰極部分の下に位置する有機層部分および陽極部分とで以て電荷注入再結合領域を形成する工程と、前記除去によって露出する部分および電荷注入再結合領域上に拡散発光層を形成する工程とを含んでいるのがよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施の形態の説明に供する、有機E *

* L素子の概略的な構成イメージ図である。

【図2】第1の実施例の説明に供する、有機EL素子の概略的な構成図である。

【図3】(A)～(C)は、第2の実施例の説明に供する、有機EL素子の概略的な製造工程図である。

【図4】第2の実施例の説明に供する、有機EL素子の陰極の、上から見た平面図である。

【図5】第3の実施例の有機EL素子の製造方法の説明に供する図である。

10 【符号の説明】

11：電荷注入再結合領域

13：拡散発光領域（共蒸着膜）

15：陽極

17：有機層

19：陰極

19a：陰極の縁

19x：除去された部分

19y：残存する部分（陰極）

21：ホスト材料

20 23：発光センタ（希土類錯体）

25：正孔

27：電子

29：励起子（三重項励起子）

31：基板（ガラス基板）

33：正孔輸送層

35：再結合層

35a：再結合層の断面

37：電子輸送層

37a：電子輸送層の縁

30 41：SiO₂膜

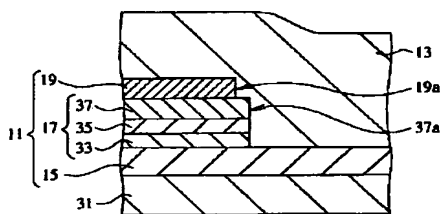
41a：孔

43、53：孔部

49y：残存するマグネシウム膜（陰極）

51：繊維体

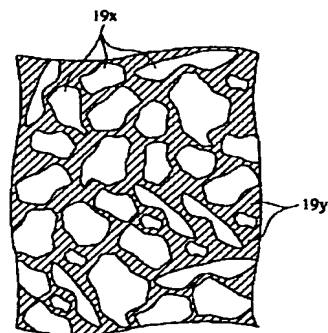
【図2】



19a：陰極の縁 31：基板（ガラス基板）
33：正孔輸送層 35：再結合層
37：電子輸送層 37a：電子輸送層の縁

第1の実施例の有機EL素子

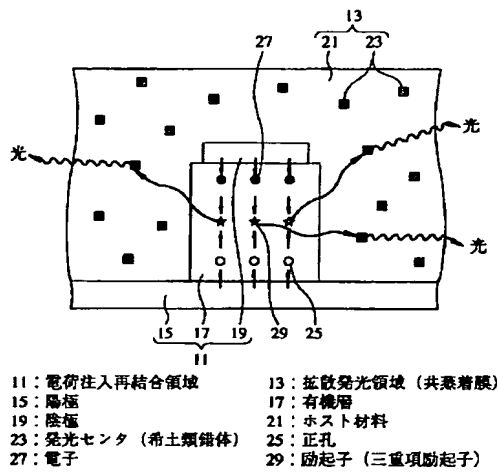
【図4】



19x：除去された部分

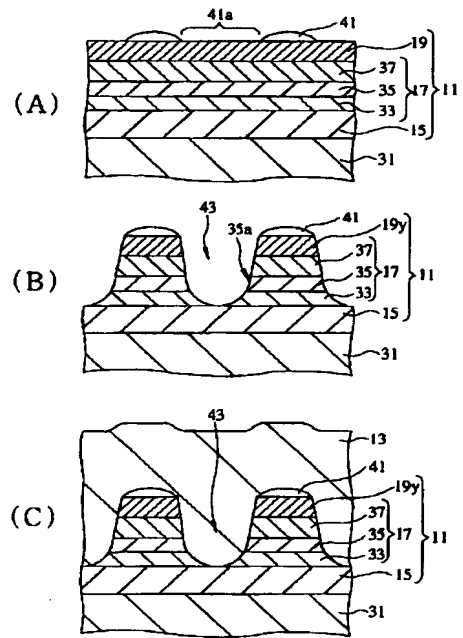
第2の実施例の陰極の平面図

【図1】



この発明の有機EL素子の構成イメージ図

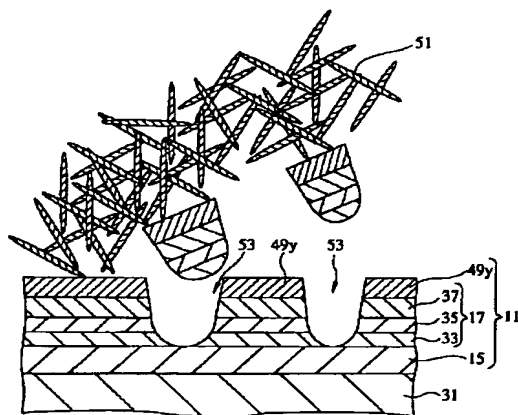
【図3】



19y: 残存する部分 (陰極) 35a: 再結合層の断面
 41: SiO_2 膜 41a: 孔
 43: 孔部

第2の実施例 (工程図)

【図5】



49y: 残存するマグネシウム膜 (陰極)
 51: 繊維体 53: 孔部

第3の実施例の製造方法の説明図